

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

001627509

WPI Acc No: 1976-61939X/197633

Insecticidal and fungicidal cyclohexadienone derivs. - e.g.
2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5,-cyclohexadiene (BE020876)

Patent Assignee: MAY & BAKER LTD (MAYB)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2603864	A	19760805				197633	B
BE 838196	A	19760802				197634	
NL 7601034	A	19760805				197634	
BR 7600636	A	19760831				197644	
DK 7600419	A	19761004				197644	
JP 51105038	A	19760917				197644	
FR 2298950	A	19761001				197649	

Priority Applications (No Type Date): GB 754622 A 19750203

Abstract (Basic): DE 2603864 A

Insects and fungi are controlled by application of >=1 cyclohexadiene deriv. of formula (I) to a locus affected by insects or fungi: (where R1 is 1-6C alkyl; R2 is Cl, OH, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy or -OCOR3; R3 is 1-6C alkyl; and X1 and X2 are Cl or Br when R1 is 1-6C alkyl and R2 is Cl, OH, 1-6C alkoxy or -OCOR3, or X1 and X2 are both Cl or both Br when R1 and R2 are both 1-6C alkyl), e.g. 2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5-cyclohexadienone, together with diluents which are compatible with (I) and which are suitable for use in such compsns.

Derwent Class: C03; D22; E15; F06; P34

International Patent Class (Additional): A01N-009/24; A61L-013/00;

C07C-029/48; C07C-049/48; C07C-069/02

特許出願
第4734213号
4623/1975
イギリス



特許出願 (特許法第3条第1項の規定による特許出願)
昭和51年2月2日

特許庁長官 片山石成

1. 発明の名称

シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概要

16

3. 発明者

住所 イギリスロンドン、イー・ア・サウスウッド
フォード、グローブヒルエクセター

氏名 ブラン・ビーター・レフトウイク (外名)

4. 特許出願人

住所 イギリスエセ克斯州ダグナム (諸地なし)

名称 メイ・アンド・ペイカー・リミテッド

代理人 ディー・エイ・バード

国籍 イギリス

5. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地 (相互第一ビル)

電話 (261) 2022

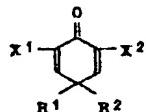
氏名 (6256) 山下 雅

明細書

1. 発明の名称 シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲

1. 殺虫作用または殺菌作用上有効な量の一
般式



[式中R¹は1～6個の炭素原子を含有する直
鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わし、
R²は塩素原子、水酸基、1～6個の炭素原子
を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル
基、1～6個の炭素原子を含有する直鎖状ま
たは分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノ
イルオキシ基-OOCR³ (ここでR³は1～6個の
炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状の
アルキル基を表わす)を表わし、X¹およびX²
は同じであるかまたは異なつており、各々は
R¹が1～6個の炭素原子を含有する直鎖状ま

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-105038

⑬ 公開日 昭51. (1976) 9. 17

⑫ 特願昭 51-10231

⑭ 出願日 昭51. (1976) 2. 2

審査請求 未請求 (全41頁)

序内整理番号 6667 49

7118 43 6516 49

6977 49

6667 49

⑮ 日本分類

16 C05Z

30 F35I

30 F92Z

30 F91

30 F8

⑯ Int.CI:

C07C 49/48

A01N 7/04

A01N 9/00

A01N 17/00

たは分枝鎖状のアルキル基を表わしそしてR²
が塩素原子、水酸基、前述の定義を有するア
ルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を表
わす場合には塩素原子または奥素原子を表わ
すかまたはX¹およびX²は同じであり、各々は
R¹およびR²が各々1～6個の炭素原子を含
有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表
わす場合には塩素原子または奥素原子を表わ
す)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体
の少くとも1種を昆虫または菌類の薙除する
場所に適用することからなる昆虫および菌類
の抑制方法。

2. 上記1に記載の一般式で表わされるシクロ
ヘキサジエン誘導体が式中R²が塩素原子を表
わす化合物以外のものである上記1による昆
虫の抑制法。

3. 用いられるシクロヘキサジエン誘導体が上
記1に記載の一般式においてX¹およびX²が同
一で各々が塩素原子または奥素原子を表わし、
R¹がメチル基、エチル基、プロピル基または

イソプロピル基を表わしそしてR²が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を表わす化合物である上記1による昆虫の抑制方法。

4. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が
2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジ

エノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンのうちの少くとも1つである上記1による昆虫の抑制方法。

5. 昆虫が鞘翅目類(Coleoptera)、双翅目類(Diptera)、鱗翅目類(Lepidoptera)および半翅目類(Hemiptera)のうちの少くとも1種である上記1～4のいずれかによる方法。

6. 昆虫がハムシ類(Diabrotica spp.)、ゾウムシ類(Anthonomus spp.)、コクソウ類(Sitophilus spp.)、蚊類(Anopheles spp.)、アedes種(Aedes spp.)、タレツクス類(Culex spp.)、果実バエ類(Oeratitidis spp.)、果実ウジ(Ragioletis spp.)、ハエ類(Hylemyia spp.)、ヤガ類(Heliothis spp.)、スピドブテ

ラ種(Spodoptera spp.)、アワノメイガ類(Ostrinia spp.)、モンシロチョウ類(Pieris spp.)、マツノキハバチ類(Laphygma spp.)、タマナヤガ類(Aegrotis spp.)、スバルゴチス種(Sparganothis spp.)、トルトリックス種(Tortrix spp.)、ブルテラ種(Plutella spp.)エネオラミア種(Aeneolamia spp.)およびホシカメムシ類(Dysdercus spp.)のうちの少くとも1種である上記1～5のいずれかによる方法。

7. 昆虫がコクソウ(Sitophilus oryzae)、ムスカ・オータムナリス(Musca autumnalis)、イエバエ(Musca domestica)、ヘリオテス・ビレセンス(Heliothis virescens)、スピドブテラ・リトラリス(Spodoptera littoralis)、スピドブテラ・エリダニア(Spodoptera eridania)、マメストラ・コンフィギュラタ(Mamestra configurata)、タマナキシウワバガ(Trichoplusia ni)、マツノキハバチ類(Diprion pini)、ヒメハマキガ類(Cydia pomonella)

lla)、コナガ類(例えはPlutella xylostella)およびホップイボアブラムシ(Phorodon humuli)のうちの少くとも1種である上記1～6のいずれかによる方法。

8. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が上記1に記載の一般式においてX¹およびX²が同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基またはエチル基を表わしそしてR²が1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-OCOR³(ここでR³は上記1における定義を有する)を表わす化合物である上記1による菌類の抑制方法。

9. 式中R²がメトキシ基またはアセトキシ基またはブロピオニルオキシ基を表わす上記8による方法。

10. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が
2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチル-4-ブロピオニルオキシ

特開昭51-105038 (3)

cinia spp.) のうちの少くとも 1 種である上記 11 による方法。

13. 菌類がアルテルナリア菌類 (Alternaria spp.)、灰色カビ病菌類 (Botrytis spp.)、いね科兼枯病菌類 (Helminthosporium spp.)、フサリウム病菌類 (Fusarium spp.)、黒紋病菌類 (Mycosphaerella spp.)、ベニ病菌、藻類 (Phycomycetes)、サビ病菌、なまぐさ黒斑病菌 (Tilletia caries)、ムギ黒黴病菌 (Ustilago spp.)、立枯病菌 (Rhizoctonia spp.) および菌核病菌類 (Sclerotinia spp.) のうちの少くとも 1 種である上記 11 または 10 による菌類の抑制方法。

14. 菌類がエリシフェ種 (Erysiphe spp.)、ボドスフェラ種 (Podosphaera spp.)、フィトツラ種 (Phytophthora spp.)、クロミセス種 (Uromyces spp.) およびブツシニア種 (Puccinia spp.) のうちの少くとも 1 種である上記 11 または 10 による菌類の抑制方法。

15. シクロヘキサジエン誘導体が生長農作物、野菜製品、家庭用品、材木、農場および家庭内の動物および人に害を与える昆虫および菌類の活性段階を抑制するために適用される上記 1 ～ 14 の各項のいずれかによる方法。
16. シクロヘキサジエン誘導体がトウモロコシ、タバコ、棉花またはそばの農作物にヘリオチス種 (Heliothis spp.)、スピードブテラ種 (Spodoptera spp.)、マメストラコンフィガラタ (Manestra configurata)、コアオロトワ蛾 (Laphygma spp.) およびタマナヤガ蛾 (Agrotis spp.) を抑制するために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。
17. シクロヘキサジエン誘導体が野菜製品または家庭用品に甲虫、ゾウムシおよび蛾を抑制するため適用される上記 1 ～ 7、14 および

18. シクロヘキサジエン誘導体が上記 1 に記載の一般式 (式中 R¹、R²、X¹ および X² は上記 1 における定義を有する) で表わされるシクロヘキサジエン誘導体をこのシクロヘキサジエン誘導体の少くとも 1 種と混和してできしかも組成物で使用するに適当な 1 種またはそれ以上の着色剤と一緒に含有する昆蟲および菌

22-3
22-4

15 のいずれかによる方法。

18. 野菜が穀物である上記 17 による方法。
19. 家庭用品が穀物である上記 17 による方法。
20. 穀物がカーペットである上記 14 による方法。
21. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物または野菜に草食の甲虫およびゾウムシの幼虫および成虫の段階を抑制するために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。
22. 畑の農作物がトウモロコシ、油、米または馬鈴薯である上記 21 による方法。
23. 蔬菜が豆類またはキュウリである上記 21 による方法。
24. シクロヘキサジエン誘導体が棉花、甘藷または果樹に吸汁昆蟲抑制のために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。
25. 吸汁昆蟲が 1 種またはそれ以上のアブラ虫、ハジラミ、植物半翅虫類および吸汁害虫であ

- る上記24による方法。
36. シクロヘキサジエン誘導体が果樹および林樹にハバチ、ガおよびハエを抑制するために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。
37. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物にハエの抑制のために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。
38. 畑の農作物がピート、トウジシャ類または茶類である上記24による方法。
39. シクロヘキサジエン誘導体が木材または木製品に甲虫による攻撃を防ぐために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。
40. シクロヘキサジエン誘導体が種子処理剤としての適用により種子に生じた菌による難寄および株腐れを抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。
41. シクロヘキサジエン誘導体が菌による種子に生じた病および根腐の株腐れを抑制するため
- 記1および8~15のいずれかによる方法。
42. シクロヘキサジエン誘導体が馬鈴薯の疫病を抑制するために適用される上記1、8、9、10および12~15のいずれかによる方法。
43. シクロヘキサジエン誘導体が農作物の葉面病感染を抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。
44. 農園作物がココアまたはバームヤシである上記38による方法。
45. シクロヘキサジエン誘導体がベンケイソウ属植物、軟肉果実またはブドウの灰色カビおよび貯蔵腐敗病を抑制するために適用される上記1および8~11および13~15のいずれかによる方法。
46. 果樹果実がセイヨウスモモ、アンズまたはモモでありそして軟肉果実がイチゴ、キイチゴ、黒スグリまたは赤スグリである上記40による方法。
47. シクロヘキサジエン誘導体が葉へのスプレー、粉末、顆粒または泡として生長農作物に
- め適用される上記39による方法。
32. 菌が/種またはそれ以上のカラスマギ葉枯病菌 (*Helminthosporium avenal*)、ムギなまぐさ黒穂病菌 (*Tilletia caries*)、ムギ堅黑穂病菌 (*Ustilago spp.*)、立枯病菌 (*Rhizoctonia spp.*) およびフザリウム病菌 (*Fusarium spp.*) である上記30または31項による方法。
33. シクロヘキサジエン誘導体が穀物、リンゴ、ナシ、キウイフルーツおよび被食用植物のベニ病を抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。
34. 被食用植物がバラである上記33による方法。
35. シクロヘキサジエン誘導体が穀物の葉サビ病菌を抑制するために適用される上記1および8~12、14および15のいずれかによる方法。
36. シクロヘキサジエン誘導体がトマトの夏疫病または疫病を抑制するために適用される上

適用される上記15による方法。

48. シクロヘキサジエン誘導体が液体ドレンチ、粉末、顆粒、濕紙または泡として土壤または根への処置のために適用される上記15による方法。
49. シクロヘキサジエン誘導体が液体スラリーおよび粉末により種子ドレッシングとして適用される上記15による方法。
50. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、噴射、浸漬、シャワー浸漬、自己一処理法、上に注ぐ方法または粉末または膜で包むことにより農場あるいは家庭内にいる動物に塗布される上記15による方法。
51. 自己一処理法が粉末袋、粉末箱、パックラーまたは液滴リットルである上記49による方法。
52. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または濕紙として貯蔵製品または家庭用品に適用される上記15による方法。
53. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉

殺虫作用組成物。

49. 葉延個所における殺虫として公衆衛生用または動物衛生用に適用される上記ノタによる方法。
50. 葉延個所が住居、動物小屋、肥料堆積または水である上記ノタによる方法。
51. シクロヘキサジエン誘導体が上記2、3または4に記載の化合物でありそしてそれが鱗翅目類抑制のために使用される上記ノタによる方法。
52. 鳳蝶目類害虫がヤガ蛾 (*Heliothis virescens*) である上記ノタによる方法。
53. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または泡として宿主植物の葉に適用される上記ノタまたはノイによる方法。
54. 有効成分として上記ノに記載の一般式(式中 R¹、R²、X¹および X²は上記ノにおける定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種をこれと混和することができますしかも組成物中に使用するに適したノレまたはそれ以上の希釈剤と一緒に含有する
55. (I) X¹および X²は同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R²が水酸基またはアセトキシ基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(II) R¹および X²が各々臭素原子を表わしそして R²がメチル基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(III) X¹、X²および R²が各々塩素原子を表わす場合には R¹は第3級ブチル基以外であるシクロヘキサジエン誘導体。
56. 式中 R²が水酸基、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基 -OOR³(式中 R³は1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)を表わす上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。
57. 式中 R¹がメチル基を表わす上記ノタまたはノイによるシクロヘキサジエン誘導体。
58. 式中 R¹がメチル基を表わす上記ノタまたはノイによるシクロヘキサジエン誘導体。
59. 式中 X¹および X²が同一で各々が臭素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基を表わしそして R²が上記ノにおける定義を有する上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。
60. 式中 X¹および X²は同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基を表わしそして R²が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を表わすがただし(I) X¹および X²が同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R²が水酸基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(II) X¹および X²の各々が臭素原子を表わしそして R²がメチル基を表わす場合には R¹はメチル基以外である上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。
61. 式中 X¹および X²が同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基またはエチル基を表わしそして R²が1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のア

ルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-000R³
(式中R³は1～6個の炭素原子を含有する直
鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)
を表わす上記56によるシクロヘキサジエン
誘導体。

- 62 R²がメトキシ基またはアセトキシ基または
プロピオニルオキシ基を表わす上記61によ
るシクロヘキサジエン誘導体。
- 63 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロ
キシシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 64 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ
-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 65 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロ
キシシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 66 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブ
ロビルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 67 2,4,6-トリクロロ-4-イソブロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 68 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロ
ビルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。

- 69 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチ
ルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 70 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-
メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 71 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキ
シシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 72 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチ
ルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 73 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-ブロビ
オニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 74 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エ
チルシクロヘキサ-2,5-ジェノン。
- 75 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘ
キサ-2,5-ジェノン、2,6-ジブロモ-4
-ブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジェノン、2,6-ジブロモ-4-イ
ソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジェノン、2,6-ジブロモ-4-ヘ
キサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキ
サ-2,5-ジェノン、2,4,6-トリクロロ-

4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン、
2,4,6-トリクロロ-4-ブロビルシクロヘ
キサ-2,5-ジェノン、2-ブロモ-4,6-
ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-
ジェノン、2,4,6-トリクロロ-4-第2級
ブチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン、4-
ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-
2,5-ジェノン、2,6-ジブロモ-4-クロ
ロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノ
ン、2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロ
ヘキサ-2,5-ジェノン、2,6-ジクロロ-
4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ
-2,5-ジェノン、2-ブロモ-6-クロロ-
-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジェノン、2,6-ジブロモ-4-ヒ
ドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ
-2,5-ジェノン、2,6-ジクロロ-4-ヒド
ロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-
-ジェノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキ
シ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-

ジェノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ
-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジ
エノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-
4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエ
ノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4
-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエ
ノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-
エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-
アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-ブロビル
シクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセト
キシ-2,6-ジブロモ-4-イソブロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキ
シ-2,6-ジクロロ-4-イソブロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ
-4-メチル-4-(3-メチルブタノイル
オキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、
2,6-ジブロモ-4-(2-エチルブタノイ
ルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-
-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メチル-
(2-メチルブタノイルオキシ)-4-メチ

ルンクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジ
クロロ - 4 - エチル - 4 - (3 - メチルブタ
ノイルオキシ)シクロヘキサ - 2,5 - ジエノ
ン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - プロ
ピオニルオキシシクロヘキサ - 2,5 - ジエノ
ン、4 - ブチリルオキシ - 2,6 - ジクロロ -
4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ -
4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - ベンタノ
イルオキシシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - (3 - メ
チルブタノイルオキシ)シクロヘキサ - 2,5
- ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - ヘプタノ
イルオキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5
- ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - (2 - エ
チルブタノイルオキシ) - 4 - メチルシクロ
ヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ -
4 - メチル - 4 - (4 - メチルベンタノイル
オキシ)シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6

- シプロモ - 4 - エチル - 4 - プロピオニル
オキシシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6
- シプロモ - 4 - ブチリルオキシ - 4 - エチ
ルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジ
プロモ - 4 - エチル - 4 - イソブチリルオキ
シシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジ
プロモ - 4 - エチル - 4 - ヘキサノイルオキ
シシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジ
クロロ - 4 - エチル - 4 - プロピオニルオキ
シシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 - ブチ
リルオキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - エチルシ
クロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロ
ロ - 4 - エチル - 4 - イソブチリルオキシシ
クロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロ
ロ - 4 - エチル - 4 - ヘキサノイルシクロヘ
キサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジプロモ - 4
- プロピオニルオキシ - 4 - プロピルシクロ
ヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジプロモ -
4 - ブチリルオキシ - 4 - プロピルシクロヘ
キサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジプロモ - 4

- イソブチリルオキシ - 4 - プロピルシクロ
ヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジプロモ -
4 - インプロビル - 4 - プロピオニルオキシ
シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブ
ロモ - 4 - プロピオニルオキシ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6
- ジクロロ - 4 - プロピオニルオキシ - 4 -
第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジプロモ - 4 - プロピオニルオキシ -
4 - 第2級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエ
ノン、4 - アセトキシ - 2,6 - ジクロロ - 4
- プロピルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ -
4 - プロピルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
4 - アセトキシ - 2,6 - ジプロモ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 -
アセトキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 -
アセトキシ - 2,6 - ジプロモ - 4 - 第2級ブ
チルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6

セトキシ - 2 - プロモ - 6 - クロロ - 4 - メ
チルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 -
ジプロモ - 4 - ブチリルオキシ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 -
ブチリルオキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - 第3
級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジプロモ - 4 - ブチリルオキシ - 4 -
第2級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジプロモ - 4 - イソブチリルオキシ -
4 - インプロビルシクロヘキサ - 2,5 - ジエ
ノン、2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオ
キシ - 4 - インプロビルシクロヘキサ - 2,5
- ジエノン、2,6 - ジプロモ - 4 - イソブチ
リルオキシ - 4 - 第3級ブチルシクロヘキサ
- 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - イ
ソブチリルオキシ - 4 - 第3級ブチルシクロ
ヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジプロモ -
4 - イソブチリルオキシ - 4 - 第2級ブチ
ルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジク
ロロ - 4 - (3 - メチルブタノイルオキシ)

-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-イソプロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-第3級2-ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エテル-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソプロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソプロボキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-

メチル-4-第2級ブトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジクロロ-4-ヘキシルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

76. 実質的に前述されているような上記ノに記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記56における定義を有するシクロヘキサジエン誘導体の製法。
77. 実質的に実施例9～29のいずれかに前述されているような上記ノに記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記56における定義を有するシクロヘキサジエン誘導体の製法。
78. 上記76または77に記載の方法により製造される際の上記56に記載のシクロヘキサジエン誘導体。
79. 特に実施例1～8に關して実質的に前述されているような上記53による殺虫虫および

殺菌作用組成物。

80. 0.001～9.5重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記53、54、55または79による殺虫虫および殺菌作用組成物。
81. 生長抑制作物および農作物のはえている場所に、局所的には幼虫、木材、貯蔵製品および家庭用品およびそれらの周辺に適用するための0.001～6.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記53、54、55または79による殺虫虫および殺菌作用固体状または液体状組成物。
82. 0.01～1.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記81による殺虫虫および殺菌作用組成物。
83. 少くとも1種の補助化合物を含有する上記53、54、55、79、80、81または82による殺虫虫および殺菌作用組成物。
84. 補助化合物が前述のような殺虫剤、非殺虫性相乘作用メチレンジオキシフエノール誘導体、殺菌剤、パチス、スリンジエンシ

ス(Bacillus thuringiensis)または昆蟲ウイルスの殺剤である上記53による殺虫虫および殺菌作用組成物。

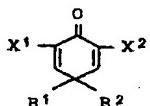
85. シクロヘキサジエン誘導体が1ヘクタール当たり10～2000グラムの割合で適用される上記ノによる方法。
86. シクロヘキサジエン誘導体が0.001～2.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記53による方法。
87. 組成物がスプレー形態である上記86による方法。
88. シクロヘキサジエン誘導体が1ヘクタール当たり100～5000グラムの割合で適用される上記21、22または23による方法。
89. シクロヘキサジエン誘導体が0.01～2.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記53による方法。
90. 組成物が粉末またはスプレーの形態である上記84による方法。

91. シクロヘキサジエン誘導体がノヘタール当たり100~2000グラムの割合で適用される上記24または25による方法。
92. シクロヘキサジエン誘導体が0.01~50重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記タ1による方法。
93. 組成物がスプレー形態である上記タ2による方法。
94. 昆虫または塵蟇を抑制するためのシクロヘキサジエン誘導体の用法を記した指示書の付された容器内に上記1に記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記1における定義を有する少くとも1種のシクロヘキサジエン誘導体を含有する製品。
95. 上記93、94、95および79~84の各項のいずれかに記載の殺虫作用組成物または殺菌作用組成物の少くとも1種を包含する上記タ4による製品。
96. 組成物が液厚物である上記タ5による製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシクロヘキサジエン誘導体、それらを含有する組成物、およびそれらを昆虫およびカビを抑制するためのそれらの使用およびそれらの製造に関するもの。

研究および実験の結果、予期せざることに一般式



[式中R¹は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)を表わし、R²は塩素原子、ヒドロキシ基、1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)、1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ基(好ましくはメトキシ)またはアルカノイルオキシ基-RCOR³(式中R³は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしそしてX¹およびX²はR¹が

前記定義のとおりでありそしてR²が塩素原子、ヒドロキシ基、前記定義のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を表わしている場合には同一または異なつてそれぞれ塩素または臭素原子を表わしており、あるいはまたR¹およびR²がそれぞれ1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしている場合にはX¹およびX²は同一であつてそれぞれが塩素または臭素原子を表わしている]のシクロヘキサジエン誘導体が、特にIII Coleoptera(鞘翅目類)(甲虫およびゾウムシ類)[例えばDiabrotica spp.(ハムシ類)、Anthonomus spp.(ゾウムシ類)およびSitophilus spp.(コクゾウ類)例えばSitophilus oryzae(ヨメコクゾウ)]、Diptera(双翅目類)(蚊およびハエ)[例えばAnopheles spp.、Aedes spp.およびCulex spp.(蚊)、Ceratitid spp.(ミバエ)、Ragoletis spp.(果実ウジ)、Hylemyia spp.(ハエ類)、Musca autumnalis およびMusca domestica(イエバエ)]、

Lepidoptera(鱗翅目類)(チョウ、ハバチおよび蛾)[例えばHeliothis spp.(オウタバコガ幼虫)例えばHeliothis virescens]、Spodoptera spp. 例えばSpodoptera littoralis(ワタハガ幼虫)およびSpodoptera eridania(サウザンアマイ幼虫)、Mamestra configurata(アワヨトウ)、Ostrinia spp.(アワノマイガ幼虫)、Trichoplusia ni(タマナキンウワバガ幼虫)、Pieris spp.(モンシロチョウ幼虫)、Laphygma spp.(アワヨトウの幼虫)、Agrotis spp.(ヤガ類)、Diprion pini(マツノキハバチ)、Spargothis spp.(グレイブベリーモス)、Cydia pomonella(シンクイガ)、Tortrix spp.(栗樹ハマキガ)およびPlutella spp.(コナガ類) 例えばPlutella xylostella]およびHemiptera(半翅目類)(ヨコバイ 例えばAeneolamia spp.、アブラムシ 例えばPhorodon humili およびメクラカメムシ類 例えばDysdercus spp.)および(II)Alternaria spp. 例えばAlternaria solani(ナス科真菌類)、

Botrytis spp. (灰色カビ病菌) 例えは
Botrytis cinerea, *Helminthosporium* spp. (いね科葉枯病菌類) 例えは *Helminthosporium avenae* (カラスマギ葉枯病菌), *Fusarium* spp. (フサリウム菌類) 例えは *Fusarium sambucinum*, *Mycosphaerella* spp. (褐紋病菌類) 例えは *Mycosphaerella pinodes* (エンドウ褐紋病菌), (うどんこ病菌類) 例えは *Erysiphe* spp. 例えは *Erysiphe graminis* (大麦うどんこ病菌) および *Podosphaera* spp. (果樹うどんこ病菌) 例えは *Podosphaera leucotricha* (リンゴうどんこ病菌), *Phycomycetes* (藻菌類) 例えは *Phytophthora* spp. (疫病菌類) 例えは *Phytophthora infestans* (ナス科疫病菌), さび病菌類例えは *Uromyces* spp. (豆科さび病菌) 例えは *Uromyces appendiculatus* (イングンさび病菌) および *Puccinia* spp. (ネギ類さび病菌), *Tilletia caries* (なまぐさ黒穂病菌), *Ustilago* spp. (ムギ堅黒穂病菌類), *Rhizoctonia* spp. (立枯病菌) および

Sclerotinia spp. (菌核病菌類) に対して価値ある殺虫および殺カビ活性を有している。

一般式Iの化合物は動物および人の疾病を生成または媒介する昆虫種を含めて生育作物、保存生産物、機具、材木、畑および畠畜および人に有害な害虫およびカビの制御に使用することができる。

一般式Iの化合物は次の諸点に特に価値がある。とうもろこし、たばこ、綿花およびあぶらな作物の *Heliothis* spp., *Spodoptera* spp., *Mamestra configurata*, *Laphygma* spp. (コアオヨトウ幼虫) および *Agrotis* spp. (タマナヤガ蛾) からの保護。保存生産物例えは穀粒および駒具例えはカーベットおよびその他の繊維製品の甲虫、こくぞう虫および蛾からの保護、畑作物例えはとうもろこし、綿花、米または馬鈴薯および野菜例えは豆またはきりの幼虫および成虫段階の食植区甲虫類およびこくぞう虫からの保護、綿花、甘藷および果樹の吸汁甲虫例えはアブラムシ、オオヨコバイ、メクラカメムシおよび吸汁害虫からの保護、果樹および森林樹

木のハバチ、蛾およびハエからの保護、畑作物例えはピート、ふだん草およびあぶらな作物のハエの攻撃からの保護、材木および木材製品の甲虫の攻撃からの保護、種子用ドレッシングとして通用することによる(更に詳しくは穀物のカビ性孢子由来病害および根腐れ病例えは *Helminthosporium avenae* (いね科葉枯病菌類), *Tilletia caries* (ムギなまぐさ黒穂病菌), *Ustilago* spp. (ムギ堅黒穂病菌類), *Rhizoctonia* spp. (立枯病菌) および *Fusarium* spp. (フサリウム菌類) の感染の制御、穀物、りんご、なし、きりまたは観賞用植物例えはバラのうどんこ病菌の制御、穀物のナサビ病 (*Puccinia* spp.) の制御、トマトの初期腐れ病 (*Alternaria solani*) および後期腐れ病 (*Phytophthora infestans*) の制御、馬鈴薯の後期腐れ病 (疫病菌 *Phytophthora infestans*) の制御、果樹園作物例えはココアおよびバームヤシの線虫感染の制御、および種子作物例えはブラン、あんずおよび桃、軟肉果実例えは苺、

ラズベリー、黒すぐりおよび赤すぐりおよびぶどうの灰色カビ病 (*Botrytis* spp.) および菌核病 (*Sclerotinia* spp.) の制御。

一般式Iの化合物の適当な適用法としては、次のもののが挙げられる。

生育作物には葉面スプレー、ダスト、顆粒およびフォームとして、液体ドレンチ、ダスト、噴霧、燃焼およびフォームによる土壤および根処理として、および液体スラリーおよびダストによる種子ドレッシングとして通用される。

動物にはスプレー、ジェット、浸漬、シャワー浸漬、自己処理例えはダストパック、散粉浴、パックラバーおよび練習用リソク、頭部注加、ダストおよび器形成によつて適用される。

保存生産物および駒具にはスプレー、ダストおよび燃焼として適用されそして公衆衛生および動物保健使用においてはスプレー、ダスト、燃焼、燐(フォク)および有害生物侵入場所例えは住居、畜舎、肥料堆積物および水面の毒餌として適用される。

当業者には明白であるように、一般式1に説明されている化合物は少なくとも1個の不齊中心を有しうる。この不齊中心はX¹とX²が同一ではなくまたR¹とR²も同一でない場合の一般式1の化合物においてはR¹およびR²の置換基を有する炭素原子上にある。更にその他の不齊中心はR¹およびR²中に生じうる。周知のようにこの不齊中心の存在は異性化を生じうる。本明細書において、殺虫剤および殺カビ剤としての一般式1の化合物の使用またはそれらを含有する組成物または一般式1の新規な化合物に対して言及されている場合には、そのような旨及は一般式1のそのようなすべての異性体およびそれらの混合物を包括すべく意図されていることを理解すべきである。

昆虫制御に対して本発明の好ましい化合物は、X¹およびX²が同一でありそしてそれが塩基または臭素原子を表わし、R¹がメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル基を表わし、そしてR²が塩素原子、ヒドロキシ基、メチル基、

メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基である一般式1のシクロヘキサジエン誘導体。そしてより肯定的には2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,4,6-トリクロロ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の、X¹、X²、R¹およびR²が本明細書定義のとおりである一般式1の化合物はこれまで文献に開示されていない新規な化合物である。

従つて、本発明はまた、その範囲内に新規なそして有用な化合物として一般式1のシクロヘ

ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。そのような化合物は鱗翅目類害虫例えはHeliothis virescensの幼虫を例えばこの宿主植物の葉をスプレー、ダストまたはフォームで処理することによつて制御することにおいて特に効果的となるものである。

カビの制御に対して好ましい本発明の化合物は、X¹およびX²が同一であり、そしてそれが塩基または臭素原子を表わし、R¹がメチルまたはエチル基を表わし、そしてR²が1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ基好ましくはメトキシ基または-O-COR³(式中R³は前記定義のとおりである)のアルカノイルオキシ基好ましくはアセトキシまたはブロピオニルオキシ基を表わしている一般式1のシクロヘキサジエン誘導体であり、そして特に2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシ

キサジエン誘導体を包含しており、ことに X^1 、 X^2 、 R^1 および R^2 は前記定義のとおりであるがただし(II) X^1 および X^2 は同一であり且つそれぞれが塩素または臭素原子を表わしそして R^2 がヒドロキシ基またはアセトキシ基を表わしそして R^1 はメチル基以外であるもの、または(III) X^1 および X^2 がそれぞれ臭素原子を表わしそして R^2 がメチル基を表わし、 R^1 がメチル基以外のものであるか、または(IV) X^1 、 X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わし、 R^1 は第三級ブチル基以外であるものとする。

一般式 I の代表的化合物に関して行なわれた殺虫および殺カビ活性の実験において次の結果が得られた。

次の試験化合物が使用された。

試験化合物

A = 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

B = 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

K = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

L = 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

M = 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

N = 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

O = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

P = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

Q = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

R = 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

S = 2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

C = 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

D = 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

E = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

F = 4-イソブチリルオキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

G = 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

H = 4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

I = 2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

J = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

T = 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

U = 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

V = 2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

W = 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

X = 2,4,6-トリクロロ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Y = 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Z = 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

AA = 2-ブロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

BB = 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

CC = 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

DD = 2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ
-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

EE = 2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-
-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

FF = 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキ
シシクロヘキサ-2,5-ジエノン

(A) 幼虫活性

試験 1

カブラの葉の円板(直径約6mm)をプラスチックシャーレ(直径9mm)中の2名寒天中におきそして各円板にケイル植物上で育てた10匹の*Plutella xylostella*の第二令の幼虫を感染させた。

試験化合物を少量の純アセトンに溶解させ。そして次いで50%v/v水性アセトンで希釈して0.2%、0.1%および0.05%v/vの試験化合物を含有する溶液を製造した。次いでこれら溶液を1エーカー当り60ガロンのスプレー液(1ヘクタール当り約660Lのスプレー液)の適用に相当する沈着物を与えるように目盛りづけされたボンタータワー(Potter Tower)を使用して感染させたカブラの葉円板に適用した。各実験処理は4個の同様の円板よりなつていた。感染させた対照円板は50%v/v水性アセトンのみで処理した。

防虫シールを有しそして約25℃に保持されている通気性アルミニウム容器でシャーレをおおつた。

48時間および16日後、生存幼虫と死滅幼虫を数えそして死亡率を計算しそして必要に応じて補正をしてAbbott処方を使用した対照と比較した。

得られた結果は次の表1に記されている。

表 1

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率%(48時間後)	幼虫死亡率%(16日後)
A	0.1 0.05	75 60	100 98
B	0.2 0.1	85 48	98 65
N	0.1 0.05	38 8	80 46

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率%(48時間後)	幼虫死亡率%(16日後)
U	0.2 0.1	88 55	100 95
V	0.1 0.05	65 53	95 79
X	0.1 0.05	90 35	80 61
Y	0.1 0.05	70 48	100 98
AA	0.1	85	100
BB	0.1	100	100
CC	0.1	95	100
DD	0.1	85	98
EE	0.1	93	100
FF	0.05	53	89

試験 2

ひきわり小麥および全粒粉をそれぞれアセトン中の試験化合物Aの溶液で処理して1000ppm(重量基準)の最終濃度を生成させた。次いで空気流れの中でこのひきわり小麥または全粒粉をアセトン臭がもはや検出されなくなるま

で搅拌することによってこのアセトンを除去した。この一部を次いでさらにそれぞれひきわり小麥または全粒粉で希釈して500ppmの試験化合物A濃度とした。

処理全粒粉のある容量(約8ml)を次いでガラス管(直径2.8mm、長さ70mm)中に入れ、次いで同一濃度の試験化合物Aを含有する処理したひきわり小麥を入れた。全粒粉とひきわり小麥とが未処理かまたはアセトンのみで処理したものである対照管を調製した。各濃度の試験化合物について4本の管を使用した。

すべての管を10匹の成虫の*Sitophilus oryzae*(コメコクソウ)で感染させ、そして次いで通気性の栓をした。次いでこれらの管を26℃の高湿度のインキュベーター中に保持した。生存および死亡した成虫コクソウムシの評価は第5日および6週後に行なわれた。

得られた結果は次の表IIに記載されている。

表 II

#本の向様の管中の成虫
コクゾウムシの和

試験化合物Aの濃度(ppm)	5日後の死亡数	6週間後の死亡数*	6週間後の生存数
1000	3	42	0
500	0	41	2
(アセトンのみで処理した対照)	0	3	296
(未処理対照)	0	3	278

*これらの数字は、生存コクゾウムシが死亡コクゾウムシを食する傾向によつて影響をうけることを認めるべきである。

これらの結果は試験化合物Aの1000 ppm濃度における侵食生物の完全な殺虫性および試験化合物Aの500 ppm濃度におけるほとんど完全な侵食生物殺虫性を示す。

試験 3

0.2%および0.1% w/vの試験化合物Aを含有する水性アセトン溶液を前記試験1に記載のようにして製造しそしてタバコ葉の円板上にス

プレーした。

Heliothis virescens の幼虫を処理タバコ葉円板上で飼育しそしてこれらの円板を処理第2日目から無処理タバコ葉の円板で補充した。全部で54匹の幼虫を各処理に対して割当てた。最初1容器当たりに9匹の幼虫を入れそして後に、それらの成長について各容器当たり3匹の幼虫を入れた。

処理第4日目に、生存している幼虫を無処理の人工栄養に移しそして標準的実験室条件に保つた。試験第7日目に死亡数を記録しそして生存するものを蛹化させた。脱皮および蛹化における異常もまた記録された。

得られた結果は次の表IIIに記載されている。

表 III

試験化合物	通用溶媒の濃度%	死亡率%(第7日)
A	0.2	80
	0.1	80

(ii) 殺カビ活性

試験 4

ガラス棒を使用して1～2週間のカビ培養物の寒天プレートを滅菌蒸留水でこすりとることによって、 *Alternaria solani* (As)、 *Botrytis cinerea* (Bc)、 *Fusarium sambucinum* (Fs) および *Mycosphaerella pinodes* (Mp) の胞子懸濁液を製造した。この培養物を次いでモスリン布を通して伊過しそしてこの胞子含有液を接種に使用した。

2週間液体培養物を水に浸して微細懸濁液を生成させることによつて、 *Helminthosporium avenae* (Ha) の接種液を固体から製造した。

試験化合物(0.035g)を「テフロン」プロックを使用して沸騰管中で滅菌蒸留水(滅菌蒸留水中約1.0 mlの0.1%「テキソフォアFX/70」含有)で粉碎した。得られた懸濁液を滅菌蒸留水で5.0 mlとして500 ppmの試験化合物の最終濃度を生成させた。この懸濁液の一部から滅菌蒸留水でこれを順次希釈することによつて100 ppmおよび20 ppmの試験化合物含有懸濁液が製造された。

約50°Cの溶融馬鈴薯デキストロース寒天4.0 mlを含有する試験管を0.5 mlの500 ppmの試験化合物の懸濁液および滅菌注射筒からのカビ接種液0.5 mlで処理して、50 ppmの試験化合物最終濃度を生成させた。10 ppmおよび2 ppmの試験化合物を含有する管は、同様にして100 ppmおよび20 ppmの試験化合物含有懸濁液から製造された。これら各試験化合物濃度に対して2個の向様な管に各カビ種を接種した。無処理対照もまた各カビ種で接種した。

次いで管中の溶融媒体を加熱(斜面)状態としそして寒天を固化せしめた。次いでこの管を25°Cで3日間(*Alternaria solani*、 *Botrytis cinerea*、 *Fusarium sambucinum* および *Mycosphaerella pinodes*)または3日間(*Helminthosporium avenae*)培養した。

次いで各カビ種に対する各試験化合物のカビ生長の約制阻害を与える最小有効濃度(MEC)を決定した。

試験 5

大麦植物を3インチ直径の「ウエールハイド」ポット中で、Levington ポット用混合物中で生長させた。1個のポット当たり10本の植物を存在させ、そして第一葉が完全に生長しそして第二葉が高さ1~3インチの間である生長段階において試験化合物でこれらをスプレーした。

試験化合物(0.06%)を蒸留水(0.025%の「テキソフォア FX/70」含有)中で「テフロン」プロックを使用して粉碎し、そして蒸留水で100mL希釈して0.06%w/vの試験化合物含有懸濁液を生成させた。これから蒸留水で順次希釈することによって0.02%および0.006%w/vの試験化合物含有懸濁液を製造した。各処理当たり4個のポットをコーンジェットを使用して回転ターンテーブル上で(ターンテーブルから約20cmの垂直高さ、およびターンテーブルの中心から25cmの水平距離)1回スプレーした。ターンテーブル3回転は流れ出しなしに48μL/cm²の沈着物を植物上に与えた。スプレー後、この植物を風乾させ、無差別処理として次い

で直ちに処理された植物の上で感染した植物を振盪することによって、Erysiphe graminis(大麦うどんこ病)の胞子を接種した。うどんこ病の感染を、3~7日間の間確立せしめた。その時間の後で、各処理のすべての植物の第一葉上のうどんこ病病斑の数を数えた。処理当たり10個またはそれ以下の病斑は感染に対する完全な保護と理解される。感染の抑制率を各葉量比に対して計算し、そして90%の感染抑制を与える試験化合物濃度(ED₉₀)を決定した。

試験 6

われきめ(split-pea)寒天上に保持されているPhytophthora infestans(後助脚枯病)の単離物の14日~20日培養物からの胞子液がこの試験では使用された。

0.6%、0.3%、0.15%および0.06%w/vの試験化合物含有水性懸濁液を前記試験5に記載の方法により製造した。

トマト植物の葉(サツトンの「ベスト・オブ・オール」種)のその気孔側表面にボンターマ

ーを使用してスプレーした。5ポンド/平方インチの圧力で葉1枚当たり1mlの試験化合物懸濁液が適用された。対照の葉を0.025%の「テキソフォア FX/70」のみの水性溶液でスプレーした。

スプレー沈着物が乾燥した時点で葉の気孔側表面にPhytophthora infestansの遊走子と胞子の懸濁液(約250,000/ml)をスプレーすることによって接種した。胞子の発芽を促進するためにカビ物質の懸濁液を葉面に適用する前に2℃の冷蔵庫に6時間入れておいた。感染のあとで、各葉を湿った手紙を張つた別々のプラスチックシャーレ(9cm直径)中に薬液処理表面を下にして置いた。次いでこれらのシャーレを約15℃の照射インキュベーター中に5日間保持した。感染5日後、病害部分でおおわれた各葉部分を測定し、そして「テキソフォア FX/70」のみで処理された感染対照に比較して各葉量比率に対して全般的カビ感染抑制率を計算した。感染の90%抑制を与える試験化合物濃度

(ED₉₀)が抑制率に対して葉量割合値をプロットすることによってグラフから決定された。

試験 7

0.06%、0.03%および0.015%の試験化合物を含有する水性懸濁液を前記試験5に記載の方法により製造した。

コピトマメ(「ピント」種)を、4インチ直径の「ウエールハイド」ポット中に1本づつジョーン・イネス系/混合物中で生育させ、そして1対の第一葉が充分に生長した段階で試験化合物をスプレーした。処理当たり4本の同様の植物が使用された。

前記試験5に記載のターンテーブルの1回転に対してこの豆の葉を薬液処理表面にスプレーした。対照植物には、0.025%の「テキソフォア FX/70」のみの水性溶液がスプレーされた。

Uromyces appendiculatus(まめさび病)の胞子(自由に発芽しうる状態でコピトマメ植物上に保持されている)をタルク基質100重量部対胞子1重量部の割合でタルク基質と混合し

た。

試験化合物の葉のその葉面処理表面に、その試験化合物が乾燥した後直ちに、前記のタルク基質を孢子物質との混合物を散布することによつて接種した。接種後、この植物を24時間飽和水蒸気中に保ち、その後これを無差別処理して、15°Cおよび60~80%相対湿度の温室に入れた。

接種10日後、このサビ病部分中におおわれた葉の部分を測定し、そして「テキソフォアPX/70」のみで処理した感染対照と比較して各葉面比率に対して全体的カビ感染抑制率を計算した。感染の90%抑制を与える試験化合物濃度(ED_{90})は抑制率に対して葉面対数値をプロットすることによつてグラフ的に決定された。

試験4、5、6および7で得られた結果は次の表Iに記載されている。

表 I

試験化合物	試験4 インピトロ活性：試験化合物のMEO(ppm)					試験5. 大麦りんご病に対する保護活性 ED_{90} (試験化合物の%濃度)	試験6 トマトの後期疫病に対する保護活性 ED_{90} (試験化合物の%濃度)	試験7 マメサビ病に対する 保護活性% ED_{90} (試験化合物の試験 %濃度)
	A.B.	B.C.	H.A.	P.B.	M.P.			
O	2	10	2	2	>10	<0.06	-	0.06
E	-	>10	10	10	10	0.02	0.06	-
F	-	10	10	10	10	0.016	I*	-
U	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	<0.6	-
L	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	I*	-
M	-	1	10~50	10~50	2~10	<0.06	0.06~0.15	-
A	-	2	<2	2	2	-	0.3	I
D	-	10	2	<2	10	I**	0.6	-
G	-	1	1	10~50	1	I**	I*	-
I	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
J	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
K	-	I	10~50	I	I	I**	0.06~0.15	-

表 V(つづき)

試験化合物	試験4					試験5 大麦うどんこ病に対する保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の%濃度)	試験6 トマトの後期疫病に対する保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の%濃度)	試験7 マメサビ病に対する 保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の試験 %濃度)
	A.c.	B.c.	B.a.	F.c.	M.p.			
N	-	I	10~50	I	2~10	I**	0.6	-
O	-	I	10~50	I	I	I**	I*	-
P	-	I	10~50	I	I	I**	0.6	-
Q	-	I	2~10	10~50	10~50	-	<0.6	-
V	-	-	-	-	-	-	<0.6	-
H	-	I	I	10~50	2~10	I**	0.06~0.15	-
Z	I	I	50	I	I	I**	<0.6	-
R	<2	<2	<2	<2	<2	I**	0.06~0.15	0.033
S	10	>10	10	>10	>10	I**	I*	-
T	2	10	10	10	10	I**	I*	-
B	2	>10	2	10	>10	-	-	-

前記表Vにおいて、種種の記号は次の意味を有している。

>は試験された最高葉量において90%未満の応答が得られたことを意味する。

<は試験された最低葉量において90%以上の応答が得られたことを意味する。

<<は試験された单一葉量比において90%またはそれ以上の応答が得られたことを意味する。

Iは試験化合物が試験された最高濃度(50ppm)において不活性であつたことを意味する。

I*は試験化合物が適用最高葉量比(0.6%)で不活性であつたことを意味する。

I**は試験化合物が適用最高葉量比(0.06%)で不活性であつたことを意味する。

-は試験化合物がこの試験に供されなかつたことを意味する。

なお「テキソフオル BX/70」は1/7モルのエチレンオキサイド含有のノニルフェノール-エチレンオキサイド縮合物である。

本発明のその他の態様によれば、昆虫およびカビ制御に使用するに適当な活性成分として少くとも1種の一級式Iの化合物を、1種またはそれ以上の式Iの化合物と相容性であり且つそのような組成物に使用するに適当な希釈剤と共に含有する組成物が提供される。

生長作物または作物の生育場所に適用するに適当な本発明の固体状組成物は、1種またはそれ以上の固体希釈剤と混合した一級式Iの化合物を少くとも1種含有している。

適当な固体希釈剤としては、硅酸アルミニウム、硅藻土、とうもろこし屑、磷酸トリカルシウム、粉末コルク、吸着カーボンブランク、硫酸マグネシウム、クレー例えばカオリン、ペントナイトまたはアタルガイトが避けられ、そしてそのような固体状組成物には、所望により1種またはそれ以上の共存性湿润剤、分散剤、乳化剤または着色剤を含有させることができる。これらは固体の場合には希釈剤としても作用する。

ダスト、顆粒または混潤性粉末の形をとりうるそのような固体組成物は、一般に固体希釈剤を揮発性溶媒中の式Iの化合物の溶液で含浸し、溶媒を蒸発させ、そして必要に応じてその生成物を粉碎して粉末を生成させそして所望によりその生成物を顆粒化して顆粒を生成させることにより調整される。

特に混潤性粉末中に存在させうる湿润剤分散剤および乳化剤は、イオン性または非イオン性タイプのもの例えばスルホリシンレアート、第四級アンモニウム陽離体またはエチレンオキサイドとノニル-およびオクチルフェノールの結合物をベースとする生成物、またはエチレンオキサイドと結合させることによる遊離ヒドロキシ基のエーテル化によって可溶性とした無水ソルビトールのカルボン酸エステルまたはこれらのタイプの柔軟剤の混合物でありうる。本発明の混潤性粉末は使用直前に水で処理してすぐに通用しうる懸濁液を生成させることができる。

生長植物および植物生育場所に適用するため

の本発明の液体状態成物は式Iの化合物の溶液、懸濁液および乳剤の形をとる。そしてこれらは好ましくは湿润剤、分散剤または乳化剤を含有する。これら乳剤、懸濁液および溶液は水性、有機または水性有機希釈液例えばアセトフェノン、イソホロン、トルエン、キシレンおよび鉛物、動物または植物油（およびこれら希釈液の混合物）を使用して調製することができるが、これらは湿润剤、分散剤またはイオン性または非イオン性タイプまたはそれらの混合物である乳化剤例えば前記タイプのものを含有しうる。所望により式Iの化合物を含有する乳剤は、乳化剤中にかまた活性物質と共に乳化剤含有液中に溶解された活性物質を含有する自己乳化性濃厚物の形で使用しうる。そのような濃厚物は単に水を添加するだけですぐ使用しうる組成物を生成する。

式Iの化合物を含有するエロゾルの製造に適当な組成物もまた本発明の範囲内である。

所望により、本発明の組成物は他の補助剤例

えば展潤剤を含有しうる。

生長植物および植物生育場所に適用すべく本明細書中にこれまでに記載されている組成物は、一般に動物の局部的適用に、そして保存生産物および家具および材木の保護に使用することができます。

本発明の組成物はまた、補助化合物をも含有しうる。前記組成物は、補助化合物と式Iの化合物との混合物を組合せ処方またはタンク混合物として含有しうる。そのような補助化合物の例としては、殺虫剤例えば有機重炭酸エステル例えばバラテオンすなわち0.0-ジエチル0-メニトロフェニルホスホロチオネート、マラチオンすなわち9-[1,2-ジ(エトキシカルボニル)エチル]-0,0-ジメチルホスホロチオロチオネート、バミドテオンすなわち0,0-ジメチル8-[2-(1-メチルカルバモイルエチルチオ)エチル]ホスホロチオレート、ダイアゾンすなわち0,0-ジエチル0-[2-イソプロピル-6-メチル-4-ビリミジニル]

ホスホロチオネート、モノクロトホスチナウチ0,0-ジメチルシス-1-メチル-2-(N-メチルカルバモイル)ビニルホスフエート、ジメトエートすなわち0,0-ジメチル8-(N-メチルカルバモイルメチル)ホスホロチオロチオネート、ホサロンすなわち8-(6-クロロ-2-オキソベンゾキサゾリン-3-イル)メチル0,0-ジエチルホスホロチオロチオネート、ブロモホスエチルすなわち0-(4-ブロモ-2,5-ジクロロフェニル)0,0-ジエチルホスホロチオネート、カルバメート類例えばカルバリルすなわち1-ナフチルN-メチルカルバメート、ホルメタネートすなわち3-(ジメチルアミノメチレンイミノ)フェニルN-メチルカルバメート、ビレトリノ（天然および合成）例えばビオアレトリノ、塩素化炭化水素例えばDDTすなわち1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル)エタンならびにそのO,P-異性体混合物、BHOすなわち1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの混合異性体、

トキサフエンすなわちカンフェクロール(6フ
～6タ%塩素含有の塩素化カンフェンの異性体
混合物)、ジクロロベンゼン、メチルブロミド、
エチレンジブロミド、殺寄生虫剤例えばキノメ
テオネートすなわち6-メチル-2,3-キノキ
ザリンジイル環状8,8-ジテオカルボネート、
シコフォルすなわち2,2,2-トリクロロ-1,1
-ビス(ヨークロロフェニル)エタノールおよび
テトラジフロンすなわち2,4,4',5-テトラク
ロロジフェニルスルホン、非殺虫性化合物例
えば相乗性メチレンジオキシフェノール誘導体例
えばビペロニルブトキサイドすなわち2-[2-
(2-ブロトキシエトキシ)エトキシメチル]-
6-ブロビル-1,3-ベンゾジオキソール、セ
サメンクスすなわち2-(3,4-メチレンジオ
キシフェノキシ)3,6,9-トリオキサウンデカ
ン、0,0-ジメチル0-フェニルホスホロテオ
エート、殺カビ性化合物例えば硫酸銅、ジノキ
ヤップすなわち2,6-ジニトロ-4-オクチル
フェニルクロトネットと2,4-ジニトロ-6-

オクチルフェニルクロトネットとの混合物(財
タテル)はノーメチルヘプテル、ノーエチルヘ
キシルおよびノーブロビルベンテルの異性体基
を意味する)、クロロキシレノールすなわち4
-クロロ-3,5-キシレノール、テオフアネ
-メチルすなわち1,2-ビス(3-メトキシカル
ボニル-2-テオウレイド)ベンゼン、ジク
ロロフェンすなわちビス(3-クロロ-2-ヒ
ドロキシフェニル)メタンおよびチラムすなわ
ちテトラメチルチウラムジサルファイト、バチ
ルス・スリングエンシスの製剤(毒素および有
機質)および昆蟲ビールスがあげられる。

多くのそのような補助化合物は当技術分野で
は周知である。唯一の必要条件はそれらが式1
の化合物およびその組成物中の他の成分と共存
性であるということである。

本発明の組成物は通常0.01重量%～2.5重
量%の式1のシクロヘキサジエン誘導体を含有
し、そして農業従事者、獣医または当該技術分
野の当業者が関係する処理すべき有害生物の種

類および生育植物、面積、動物、保存生産物ま
たは家具の性質に応じて所望の効果を与えるよ
うな割合で適用される。生育植物および植物生
育場所、典型的には動物、材木および保存生産
物および家具およびその環境に適用するための
固体および液体組成物は、通常重量基準で0.01
%～6.0%、より特定的には0.01%～1.0%の式
1のシクロヘキサジエン誘導体を含有している。

本発明のその他の特徴によれば、本明細書に
すでに記載した方法で式1のシクロヘキサジエ
ン誘導体の少くとも1種のものを適用すること
によつて昆蟲およびカビを制御しそして作物、
動物、材木、保存生産物および家具を保護する
方法が提供される。

特に重要な方法としては次のものがあげられ
る。1ヘクタール当たり10～2000gの割合でそ
して好ましくは0.01重量%～2.0重量%の式
1の化合物を含有する組成物例えはスプレーの
形で式1の化合物を適用することによつて、と
うもろとし、たばこ、綿およびあぶら菜作物を

毛虫から保護する方法、1ヘクタール当たり100
～5000gの割合で好ましくは0.01重量%～
2.0重量%の間の式1の化合物を含有する組成
物例えはスプレーまたはダストの形で式1の化
合物を適用することによつて畑作物例えはとう
もろとし、綿、米または馬鈴薯および野菜例え
ば豆またはきゅうりを草食甲虫およびとくぞり
虫から保護する方法、および1ヘクタール当たり
100～2000gの割合で好ましくは0.01重量%
～2.0重量%の式1の化合物含有の組成物例
えはスプレーの形で式1の化合物を適用すること
によつて綿、甘藷および果樹を吸汁昆虫から
保護する方法。

本発明のその他の類様によれば一般式1の
記誘導体または殺虫または殺カビ作用組成物用
の容器内の少くとも1種一般式1のシクロヘキ
サジエン誘導体、または好ましくは本明細書記
載の殺虫または殺カビ作用組成物そして好ま
しくは一般式1のシクロヘキサジエン誘導体の少
くとも1種のものを包含する、使用前に希釈し

なくてはならない殺虫または殺カビ作用濃厚物、およびその中に含有されている前記一般式Iの化合物または殺虫または殺カビ作用組成物を昆蟲またはカビ制御に使用するための方法を記載する指示書を前記容器と共に包含する製品が提供される。容器は通常は正常な常温において固体である化学物質および特に濃厚物の形の殺虫および殺カビ作用組成物の保存に対して通常使用されるタイプのもの。例えば内側にラッカーを塗つたものでありうる金属およびプラスチック材料のかんおよびドラム、ガラスおよびプラスチック材料のびんおよび容器中の物質が固体例えば顆粒状の殺虫および殺カビ作用組成物の場合には厚紙、プラスチック材料および金属の箱またはサックである。これらの容器は通常は少くとも1エーカーの土地、少くとも1匹の動物または少くとも1品目の保存生植物または家具例えば少くとも1枚のカーペットを処理して関連昆蟲またはカビを制御するに充分な量のシクロヘキサジエン誘導体または殺虫または殺カビ

作用組成物を含有するに充分な容量のものであるが、しかしそれは通常の取扱いに便利なサイズを超えない。指示書は好ましくは例えは直接容器に印刷するかまたはそれに付着させたラベルまたはタグに印刷することによって容器と物理的に結合させておく。指示書には通常、必要に応じて希釈後、容器の内容物を本明細書にすでに記載の方法でそしてそのような目的のために昆蟲およびカビの制御に対して適用すべきである旨を記載する。

本発明は

水または一般的有機溶媒例えはエタノール、酢酸、無水酢酸、ベンゼン、ジエチルエーテル、石油エーテルまたはリクロインの単独かまたは酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸、硫酸、塩化水素、臭化水素または塩化亜鉛を存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンまたは2,6-ジクロロ-4-ヒ

ドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

メタノール、希水性酢酸溶液または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムまたは亜鉛ダストを存在させたものと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

エタノールまたは酢酸または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムを存在させたものまたはベンゼンまたは石油エーテルと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

水または一般的有機溶媒例えはジエチルエーテル、石油エーテル、シクロヘキサン、ヘキサン、四塩化炭素、ピリジンまたは2,4,6-トリジンの単独かまたはこれに臭素、塩化水素、重亜硫酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムを存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、または塩素、アセトンまたはヘキサンと組合

せた2,4,6-トリクロロ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
を包含する組成物は包含しない。

次の実施例は本発明の組成物を示すものである。

例 1

次のものすなわち

4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン 50% w/w

エチランOP(オクチルフェノールエチレンオキサイド結合物) 2.5% w/w

セライトPP(合成硅酸マグネシウム) 47.5% w/w
からエチランOPを微小容積のアセトンに溶解させ、そして得られた溶液をシクロヘキサジエンとセライトPPの横拌混合物に加えそしてその生成物をリボンブレンダー中でミル処理することによって湿润性粉末が製造された。このようにして得られた湿润性粉末を水に懸濁させそして1ヘクタール当たり1000gのスプレー液中の2kgの割合で適用してとうもろこし上の *Heliothis virescens* を制御する。

例 2

次のものすなわち

2,6-ジプロモーダーヒドロキシマー メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	10% w/v
デュオテリクス MB1/MB2 (カルシウム アルギルアリールスルホネート含有旌イ オンおよび非イオン性乳化剤の混合物)	10% w/v
シクロヘキサン-アロマゾル「H」(異 性体状トリメチルベンゼン含有芳香族溶 媒)の混合物 (1:1 v/v)	100容量% とする量

から、必要に応じて熱を加えることによつてシクロヘキサンジエンとデュオテリクス MB1/MB2をシクロヘキサン-アロマゾル「H」混合物の一部に溶解させ、次いで攪拌しつつ残りのシクロヘキサン-アロマゾル「H」混合物を加えることによつて乳化性濃厚物を製造する。このようにして得られた乳化性濃厚物は水で希釈そして1ヘクタール当たり500ℓのスプレー液中のシクロヘキサンジエン誘導体の割合で適用してリンゴの *Ragoletis pomonella* を制御することができる。

2,6-ジプロモーダーヒドロキシマー

特開昭51-105038(21)

シクロヘキサン-2,5-ジエノンを2,6-ジプロモーダーヒドロキシマー-メチルシクロヘキサン-2,5-ジエノンで置換そして水で希釈して向様の乳化性濃厚物を製造することができる。そしてこれを1ヘクタール当たり500ℓのスプレー液中のシクロヘキサンジエン誘導体の割合で馬鈴薯の *Phytophthora infestans* を制御するために適用することができる。

例 3

4-アセトキシ-2,5-ジプロモーダー¹
メチルシクロヘキサン-2,5-ジエノン 5% w/v

エチランTU (ノニルフェノールエチレンオキサイド縮合物) 10% w/v

シクロヘキサン 100容量%とする量

から、必要に応じて熱を加えてシクロヘキサンの一部にシクロヘキサンジエンとエチランTUとを溶解させそして次いで攪拌しつつシクロヘキサンの残余分を加えることによつて水溶性濃厚物を製造する。このようにして得られた水溶性濃厚物は水で希釈そして1ヘクタール当たり2000ℓのスプレー液中のシクロヘキ

サンジエン誘導体の割合で適用して鱗の *Spodoptera littoralis* を制御することができる。

例 4

2,6-ジプロモーダ-2,5-ジメチルシクロ
ヘキサン-2,5-ジエノン 5% w/v

ワクソリンレンド08 [4-0-0トリ
ルアゾ-0-トルイジン-2-ナフト
ール] 0.25% w/v

1/30アタブルガイト(吸着性シリカ
クレー)の顆粒 1/30% w/v

から、シクロヘキサンジエンとワクソリンレンド08を最小量のアセトンに溶解させ、次いでこのアセトン溶液を攪拌しつつアタブルガイト顆粒上にスプレーまたは滴下させそして次いでアセトンを一定攪拌下に蒸発させることによつて顆粒が製造される。このようにして得られた顆粒は1ヘクタール当たり5%の活性成分の割合で適用してとうもろこしの *Ostrinia nubilalis* を制御することができる。

例 5

2,6-ジプロモーダ-2,5-ジメチルシクロ
ヘキサン-2,5-ジエノン 5% w/v

エチランTU (ノニルフェノールエチ
レンオキサイド縮合物) 10% w/v

ペントン38 (マグネシウムモンモリ
ロナイトの誘導体) 0.5% w/v

アロマゾル「H」(異性体状トリメチ
ルベンゼンを包含する芳香族溶媒) 100容量%とする量

から、シクロヘキサンジエンとエチランTUを攪拌しつつアロマゾル「H」の一定量に溶解させることによつて油性懸濁液濃厚物が生成される。ペントン38を加え、そしてこの混合物をペントン38が完全に溶解そして混合物が一定粘度を得るまで攪拌する。そして次いで攪拌しつつアロマゾル「H」の残余分を加える。得られた油性懸濁液濃厚物は単独でかまたは5%のケロゼンで希釈後、1ヘクタール当たり2%の活性成分の割合で適用してサトウキビのアワツキムシ(例えば *Aeneolamia spp.*)の制御のために空気スプレーすることができる。

例 6

2,6-ジプロモーダ-2,5-ジメチルシクロ
ヘキサン-2,5-ジエノン 5% w/v

エチランOP(オクチルフェノール
エチレンオキサイド縮合物) 2.5% w/v
メトホスCM/25(カルボキシメ
チルセルロース濃厚化剤) 0.1% w/v
脱イオン水 100容積%とする量
から、シクロヘキサジエンとエチランTU
を攪拌しつつ脱イオン水の一部に懸濁させると
によって水性懸濁液濃厚物が製造される。メ
トホスCM/25を加えそしてこの混合物をメト
ホスCM/25が完全に溶解してその混合物
が一定の粘度を得るまで攪拌し、そして次いで
攪拌しつつ脱イオン水の残りを加える。得られ
る水性懸濁液濃厚物は水に懸濁させ、そして1ヘ
クタール当たり200kgのスプレー液中2.5kgの活
性成分の割合で適用して綿の *Heliothis virescens*
および *Anthonomus grandis* を制御することができる。

例 2

生育作物例えば綿および木材に適用するため
のフォーム剤は例えば例1、2または3で製造
された懸濁性粉末、乳化性懸濁物または水溶性

シーメチルシクロヘキサー-2,5-ジエノンを
含有する同様のダストまたは粉末を製造し、そ
して小麦種子に、種子50kg当たりこの組成物
2000gの割合で適用して種子および土壤中の
カビ病害に対して保護を与えることができる。

例1、4、5、6および8中に記載の処方の活性
成分は、同様の量の一式1のいずれかの他の
化合物で置換することができる。例2、3およ
び4に記載の処方は同様量の2,6-ジプロモー^メ
タ-ヒドロキシマー-メチルシクロヘキサー-
2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-2,5-ジメチル
シクロヘキサー-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモー^メ
タ-メチルシクロヘキサー-2,5-ジエノンおよび
2,5-ジエノンを使用して適当に構成するこ
ができる。

一般式1のシクロヘキサジエン誘導体は次の
方法で製造することができる。

(i) 式中X¹およびX²が同一であり、そしてそれ

濃厚物を希釈して1~5% w/v パルランクロール
ESD-60(合成第一級アルコールエーテルサルフ
エートのナトリウム塩、フォーム化剤)を加え
てフォームとするとことによつて製造される。こ
れは有害昆虫例えば例3および例6で同定され
た有害昆虫の制御のために適用することができる。

例 3

2,6-ジプロモーダ-メトキシマー-
メチルシクロヘキサー-2,5-ジエノン 2~10% w/v
酸化鉄 1% w/v

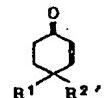
タルク(スーパーファイン)とカリリ
ンライト(合成硅酸マグネシウムとア
ルミニウム)との2:1(重量混合物) 100容積%とする量

からダストまたは粉末が製造される。

得られるダストまたは粉末は、どうもろこし
種子に種子2.5kg当たり5g~200g、好ましくは
50~100gのこの組成物を適用してこの種子を
ヨトウムシ(*Agrotis spp.*)から保護するこ
ができる。

50% w/v の2,6-ジプロモーダ-メトキシ

が塩素または臭素原子を表わしそしてR²がアル
キル基を表わしている化合物の場合においては
不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばク
ロロホルム中における一般式



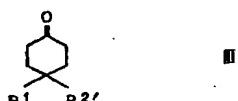
(式中R¹は前記定義のとおりでありそしてR²¹
は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または
分枝鎖状アルキル基を表わす)のシクロヘキセ
ノンの塩素または臭素との0~50°Cの温度で
の反応、および単離後のその生成物の(触
結合剤として働く)液体有機塩基好ましくはコリジ
ンとの高溫好ましくはその混合物の沸点における
処理。この反応は場合により溶媒体例えば
炭化水素(例えばベンゼン)または乾燥アセト
ン中で行うことができる。有機塩基自体は溶
媒体として働きうる。

上記のシクロヘキセノンと塩素または臭素と
の反応は、触媒例えば沃素の存在下に、そして

反応混合物を人工光線で照射して行うことができる。これら条件が使用される場合には、この反応は好ましくは0°Cで行われ、そして四塩化炭素が好ましい溶媒媒体である。この方法は塩素が使用される場合に特に有用である。

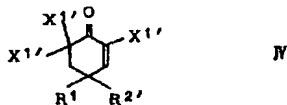
触媒なしの場合には、このシクロヘキセノンと塩素または臭素との反応は好ましくは10~20°Cで行われそしてクロロホルムが好ましい溶媒媒体である。これら条件下では臭素が好ましい。

(2) 式中X¹およびX²が同一でありかつ各々が塩素または臭素原子を表わしそしてR²がアルキル基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式



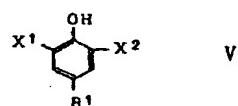
(式中R¹およびR²'は前記定義のとおりである)のシクロヘキサノンと塩素または臭素との、有機溶媒例えばアルカン酸好ましくは酢酸中での

10~50°C好ましくは20~30°Cの温度における反応、および得られる一般式



(式中記号X¹'は同一でありそしてX¹'は塩素または臭素原子を表わしそしてR¹およびR²'は前記定義のとおりである)の生成物の(酸結合剤として作用する)液体有機塩基好ましくはニリジンでの高溫例えは100~105°Cにおける処理。この反応は複合により溶媒媒体例えは炭化水素(例えはベンゼン)または無水アセトン中で行うことができる。有機塩基それ自体が溶媒媒体として働きうる。

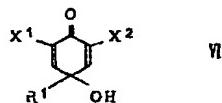
この方法は特にX¹およびX²が臭素原子を表わしている一般式Iの化合物の製造に適当である。(3) 式中R²がアルコキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、アルコールR²'OH(式中R²'は前記定義のとおりである)および塩素または臭素の一式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)のフェノールに対する0~50°C、好ましくは10~20°Cの温度におけるそして複合により不活性溶媒の存在下における(しかし好ましくは反応用溶媒として働くアルコールの過剰の存在下における)反応。塩素または臭素の代りにハロゲン化剤例えはN-ブロモスクシミド、N-クロロスクシミド、ジオキサン臭素コンプレックス、ビリジニウムヒドロプロミドバーブロミドまたはビロリドンヒドロトリブロミドを使用することができる。

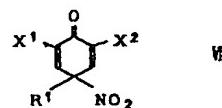
(4) 式中R²がヒドロキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式Vの化合物の発煙硝酸(比重1.51)との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の0~30°C好ましくは5~20°Cの温度における例えは半時間の処理およびそれに続くこの

反応混合物的好ましくはその沸点における例えは3/4~1時間の加熱。それにより一般式I内のそして一般式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)の化合物が得られる。

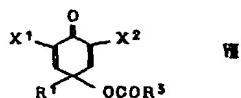
あるいはまた、一般式VIの化合物を冰醋酸中で0~10°Cで濃硝酸(比重1.42)で処理し、そして得られる一般式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)の中間生成物を不活性炭化水素溶媒(好ましくはベンゼン)中で好ましくはその溶媒の沸点に加熱して一般式VIIの化合物を得ることができる。

場合により、前記の相互に代替しうる二法に

対しては、次いで一般式Ⅳの化合物を更にアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) と塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下に反応させて、一般式Ⅰ内のそして一般式

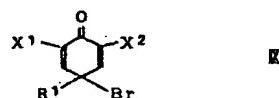


(式中 $X1, X2, R1$ および R^3 は前記定義のとおりである) の化合物を得る。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中で行うことができる。有機塩基自体は溶媒媒体として働きうる。

(4) 式中 R^2 がアルカノイルオキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、一般式Ⅴの化合物のテトラアルカン酸鉛 $Pb(OCOR^3)_4$ とのアルカン酸 R^3COOH (式中 R^3 は前記定義のとおりである) 中または不活性有機溶媒例えばベ

ンゼン中での (一般式Ⅳの化合物を得るための) 反応。

(5) 式中 R^2 がヒドロキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、重金属塩好ましくは銀塩例えば硝酸銀の不活性水混合性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中における一般式



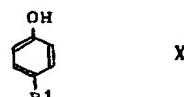
(式中 $X1, X2$ および $R1$ は前記定義のとおりである) のシクロヘキサジエノンとの 0° ~ $100^\circ C$ 好ましくは 10° ~ $20^\circ C$ の温度における反応、および場合によりそれに続く熱された一般式Ⅳの生成物のアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) との塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下における (R^2 がアルカノイルオ

キシである一般式Ⅰの化合物を得るために) 反応。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中で行うことができる。有機塩基自体が溶媒媒体として作用しうる。

(6) 式中 R^2 がアルコキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合における一般式Ⅴのフェノール (式中 $X1, X2$ および $R1$ は前記定義のとおりである) のアルコール $R^{2'}OH$ (式中 $R^{2'}$ は前記定義のとおりである) の存在下における分割型または非分割型セル中ににおける高酸素過電圧を有する不活性陽極例えば白金、白金めつきタニウムまたは炭素を使用する陽極酸化。場合により過剰のアルコールでもよいがしかし好ましくは不活性極性溶媒例えば少くとも $10\% v/v$ のアルコールを含有するアセトニトリルである分割型セルの場合の陽極液または非分割型セルの場合の電解液は、反応媒体に可溶性の不活性無機酸塩好ましくは過塩素酸リチウムまたは過塩素酸ナトリウムを含有すべきである。非分割

型セルにおいては、陰極は低水素過電圧の不活性物質例えば白金でありうる。分割型セルにおいては、陰極および陰極液の性質は、それらが不活性であり且つ低抵抗性のものであるという以外は重要ではない。電流密度は $1 \sim 100$ mA/cm^2 の間でありうる。またこの反応は制御された電位例えば水銀/塩化第一水銀/塩化カリ/過塩素酸カリ/ 0.1 モル過塩素酸ナトリウム-アセトナイトライト電極に対して $0.7 \sim 1.5$ ボルトの間ににおいてそして $0.01 \sim 1.0$ M の一般式Ⅴのフェノール初期濃度を使用して実施することができる。

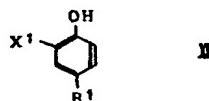
(6)(II) 式中 $X1, X2$ および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合には、一般式



(式中 $R1$ は前記定義のとおりである) のフェノールと $\frac{1}{2}$ 当量以上の塩素との不活性有機溶媒例

えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の 0° ~ 50°C 好ましくは 0° ~ 10°C の温度における反応。

(ii) 式中 X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わしている一般式 I の化合物の場合における一般式



(式中 X^1 および R^1 は前記定義のとおりである) のフェノールと 2 当量の塩素との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の 0° ~ 50°C 好ましくは 0° ~ 10°C の温度での反応。

(iii) 式中 R^2 が塩素原子を表わしている一般式 I の化合物の場合には、一般式 V のフェノールと 1 当量の塩素との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中における 0° ~ 50°C 好ましくは 0° ~ 10°C の温度における反応。

場合により、前記の三つの方法に対しては、

応用することによつて製造することができる。一般式 V の化合物は例えは J.Org.Chem. 28, 2549 (1963) に記載の置換シクロヘキサンの既知の製造法の応用によつて製造することができます。

一般式 V の化合物(式中 R^1 、 X^1 および X^2 は前記定義のとおりである)は一般式 I (式中 X^1 、 X^2 および R^1 は前記定義のとおりでありそして R^2 は塩素原子を表わす)または一般式 IV (式中 R^1 、 X^1 および X^2 は前記定義のとおりである)のシクロヘキサジエノンに水性アルカン酸好ましくは酢酸中で 10° ~ 100°C 好ましくは 20° ~ 50°C の温度で亜鉛末を反応させることによつて製造することができます。

一般式 V の化合物(式中 R^1 は前記定義のとおりでありそして X^1 および X^2 は同一であつて各々塩素または臭素原子を表わす)は、一般式 X のフェノール(式中 R^1 は前記定義のとおりである)を 2 当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中における 0° ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで中間体の一般式 IV のモノハロゲン化フェノールを 1 当量の他方のハロゲンと不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中で 0° ないし反応混合物の還流温度で反応させることにより製造することができる。次いで必要に応じて相当する生成された式 I または IV のシクロヘキサジエノンを前記のようにして亜鉛末と反応させて一般式 V の化合

次いで更に得られた一般式 I の化合物を (a) 鉛金属好ましくは銀塩と不活性水混合性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中で 0° ~ 100°C 好ましくは 10° ~ 20°C の温度で反応させそして結合により得られる一般式 VI の化合物を更に反応させて本明細書記載の一般式 IV の化合物を生成させるか、または (b) アルコール $R^{2'}OH$ (式中 $R^{2'}$ は前記定義のとおりである) と 10° ~ 160°C の温度好ましくはそしてより便利には反応混合物の還流温度で反応させて R^2 がアルコキシ基を表わしている一般式 I の化合物を得る。この反応は場合により不活性有機溶媒の存在下に実施することができるがしかしこれは反応溶媒として働くアルコールの過剰の存在下に行われるのが好ましい。この方法は R^2 がメトキシ基を表わしている一般式 I の化合物の製造に対して特に適当である。

一般式 I の化合物は、例えは J.Org.Ochem. 28, 2549 (1963) に記載の置換シクロヘキサジエノンの製造に対して知られている方法を

ける 0° ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで生成した式 I または式 IV の相当するシクロヘキサジエノンを本明細書にすでに記載のようにして亜鉛末と反応させて一般式 V の化合物を製造することによつて達成することができる。

一般式 V の化合物(式中 R^1 は前記定義のとおりであり、そして X^1 および X^2 は異つて一つは塩素原子そして他方は臭素原子を表わす)は一般式 X のフェノール(式中 R^1 は前記定義のとおりである)を 1 当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中における 0° ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで中間体の一般式 IV のモノハロゲン化フェノールを 1 当量の他方のハロゲンと不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中で 0° ないし反応混合物の還流温度で反応させることにより製造することができる。次いで必要に応じて相当する生成された式 I または IV のシクロヘキサジエノンを前記のようにして亜鉛末と反応させて一般式 V の化合

物を製造する。

一般式Ⅲ(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)の化合物は、R²が塩素原子を携わしている一般式Ⅰの化合物の製造に対する不明細書記載の方法の応用によつて製造することができるが、特に適応させるためにはそこに使用されている不活性有機溶媒を冰醋酸で置換すればよい。

一般式Ⅳの化合物は既知の方法の応用により製造することができる。不明細書に使用されている勘合の「既知の方法」なる表現は、本明細書にすでに使用されている方法または化学文献に記載されている方法を意味している。

一般式Ⅲの化合物は、一般式Ⅳ(式中R¹は前記定義のとおりである)のフェノールと/当量の塩素または臭素とを不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中でのないし反応混合物の還流温度で反応させることによつて製造しうる。

X¹、X²およびR¹が前記定義のとおりでありそ

して2,4,6-トリブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンと2,4,6-トリブロモ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の式Ⅲの化合物はこれまでに文献に開示されていない新規な化合物である。本発明によれば、X¹、X²およびR¹が前記定義のとおりであるがただし(i) X¹およびX²が同一で且つそれぞれが臭素原子を携わしており、R¹がメチルまたは第三級ブチル基以外のものである一般式Ⅳのシクロヘキサン中間体は新規なとして有用な化合物としてその範囲内に包含されている。

当業者には明白なように、一般式Ⅲに記載されている化合物は少くとも1個の不斎中心を有しうるのであり、そしてこの不斎中心はX¹およびX²が同一でない場合の式Ⅲの化合物においては、アルキル基R¹と臭素とを置換基として有する炭素原子にある。その他の不斎中心はR¹中に生じうる。周知のように不斎中心の存在は異性化を生じうる。本明細書中で中間体として的一般式Ⅲの化合物の使用または一般式Ⅳの新規な

化合物に関して言及されている場合には、そのような説明は一般式Ⅲの異性体のすべておよびそれらの混合物をも包含しようとするものであることを理解するべきである。

たとえば前述の化合物は以下の著者製法例および製法例により製造されることができる。

製法1

4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノン(9.0g)をクロロホルム(100ml)に溶解し、混合物をかぶしその上クロロホルム(60ml)に溶解した臭素(12ml)を加えた。混合物を16時間振興加熱で放置し、これを過剰の水中に注ぎついで鈉和炭酸ナトリウム水溶液で中和した。ジエチルエーテル(約300ml)を加え、水性層を除去しそして有機相を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させて油状物を得た。2,4,6-コリジン(150ml)をこの油状物に加え、その混合物を2時間還流で加熱しついで16時間室温で放置させた。ついで混合物を水中に注ぎ、そしてジエチルエーテルで抽出出した。エーテル抽出物をコリジンがなくなるまで10%塩酸で洗浄しついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。木炭で処理後残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60

-80°C) から晶出させて 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン(6.8g)を得た。融点 149-150°C。

上記製法において出発物質として使用された 4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノンは J. Org. Chem. 28, 2549 (1963) にしたがつて製造された。

製法 2

2,4,6-コリジン(59.5ml)中ににおける 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノン(5.8g)の溶液を 1 時間 100-105°C に加熱した。混合物を过滤し、溶液を 2 N 塩酸(715ml)中に注いだ。ジエチルエーテル(700ml)を加え、そのエーテル層を分離させてついで 2 N 塩酸(2 × 100ml)で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させて茶色固体を残留させた。エーテル-ヘキサン(2:1)から晶出させて 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン(2.9g)を得た。融点 143-145°C。

上記製法で出発物質として使用された 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノンは以下のように製造された。

冰酢酸(60ml)中ににおける異性(30g)を 25°C において冰酢酸(90ml)中ににおける 4,4-ジメチルシクロヘキサノン(5.87g)の稀水溶液に滴加した。添加完了後、溶液を 3 時間攪拌し、水中に注ぎそして饱和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。混合物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液をセメントマグネシウム上で乾燥させそして蒸発浓缩させた。石油エーテル(沸点 60-80°C)中ににおける残余物を脱色剤(木炭)の存在下で煮沸した。混合物を过滤しそして冷却した。製造された結晶性固体を过滤により集めついでヘキサンからの再結晶により 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノン(6.18g)を得た。融点 48-50°C。

上記製造で出発物質として使用された 4,4-ジメチルシクロヘキサノンは J. Org. Chem. 28, 2549 (1963) にしたがつて製造された。

参考製法 1

異性(445ml)を周囲温度でクロロホルム(4,300ml)中ににおける p-クレゾール(432g)の搅拌溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに 5 時間搅拌しついで約 3,000ml の溶液を蒸発により除去させた。残留溶液を饱和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。残留物を石油エーテル(60-80°C)から晶出させて 2,6-ジブロモ-p-クレゾール(971g)を得た。融点 45-48°C。

参考製法 2

塩酸(170.4g)をクロロホルム(1200ml)中ににおける p-クレゾール(130g)の搅拌溶液中に泡立させた。添加完了後混合物を 3 時間周囲温度で搅拌し、饱和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して 2,6-ジクロロ-p-クレゾール(159.3g)を得た。沸点 120-130°C/18mmHg。

製法 3

発煙硝酸(比重 1.51、17.6ml)を参考製法 1 に記載のように製造された 2,6-ジブロモ-p-クレゾール(106.4g)のジクロロメタン(500ml)中ににおける搅拌溶液に滴加し、反応混合物の温度を 10°C に保つた。添加完了後混合物を 1 時間周囲温度で搅拌しついで 3 時間還流加熱した。慈媒を真空中で除去し、得られた固体をトルエンで磨碎して 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン(89.9g)を得た。融点 129-131°C。

上記 2,6-ジブロモ-p-クレゾールを参考製法 2 に記載のように製造された適当量の 2,6-ジクロロ-p-クレゾールで置き換える以外は同様に操作するととにより 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが製造された。融点 118-120°C。

製法 4

製法 3 に記載のように製造された 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキ

サ - 2,5 - ジエノン (5.0 g) および酢酸ナトリウム (5 g) の酢酸無水物 (30 ml) 中における粗粉を 15 時間 100 ℃ に加熱した。溶液を水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液そして再び水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させて黄色固体を得。これをメタノール水溶液から晶出させて 4 - アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン (3.9 g) を得た。融点 117 - 118 ℃ 。

前記 2,6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンを製法 3 に記載のように製造された適当量の 2,6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンで置き換える以外は同様に操作することにより 4 - アセトキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンが製造された。融点 82 - 84 ℃ 。

製法 5

周囲温度で搅拌し、沪過しそしてジエチルエーテルを溶液に加えた。エーテルを水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。残留物をトルエンで磨碎して 2,6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン (0.2 g) を得た。融点 123 ℃ 。

上記製法で出発物質として使用された 2,4,6 - トリクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンは後述の実施例 13 のように製造された。

参考製法 3

異宗 (3.52g) を周囲温度で参考製法 1 に記載のように製造された 2,6 - ジブロモ - p - クレゾール (5.32g) の氷酢酸 (50 ml) 中における搅拌溶液に添加した。添加完了後混合物をさらに 2 時間搅拌し、水中に注ぎそして生成する沈殿を沪過により除去した。沈殿をジエチルエーテル - 石油エーテル (沸点 60 ~ 80 ℃) から晶出させて 2,4,6 - トリブロモ - 4 - メチルシク

四酢酸鉛 (17.74 g) を参考製法 1 に記載のように製造された 2,6 - ジブロモ - p - クレゾール (5.32g) の氷酢酸 (25 ml) 中における搅拌溶液に加えた。反応を薄層クロマトグラフィーにより調べそして出発物質が全く残留しなくなつた時点で混合物を水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を水洗し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。残留物は薄層クロマトグラフィーにより製法 4 に記載のように製造された 4 - アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンと同じ R_f 値を有することが示された。生成物の赤外スペクトルは 4 - アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンのそれと一致した。

製法 6

硝酸銀 (2.55g) をジオキサン - 水 (4 : 1) 混合物 (500 ml) 中における 2,4,6 - トリクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン (2.12g) の搅拌溶液に加えた。混合物を 15 時

間周囲温度で搅拌し、沪過しそしてジエチルエーテルを溶液に加えた。エーテルを水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。残留物をトルエンで磨碎して 2,6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン (5.43g) を得た。融点 84 - 88 ℃ 。

製法 7

前記の 2,4,6 - トリクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンを適当量の 2,4,6 - トリブロモ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン (参考製法 3 に記載のように製造された) に置き換える以外は前記製法 6 と同様にして操作することにより、エーテル抽出物を 2 N 水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそしてエーテルを蒸発させた後に 2,6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンが得られた。融点 118 ℃ 。製法 3 に記載のように製造された 2,6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンとの混合物において融点降下はなくそして生成物の赤外スペクトルは 2,6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンのそれと一致した。

以下に本発明による新規化合物の製法を参考例および実施例により説明する。

実施例9

4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン(10g)を四塩化炭素(100ml)中に溶解し、これに沃素の結晶を加えた。塩素ガスを溶解に泡立たせ、0℃に48時間保ちついで2個の100ワットランプで照射した。混合物を水中に注ぎ、そして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出し、そのエーテル抽出物を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させた。2,4,6-コリジン(150ml)を残留物に加え、混合物を2時間還流加熱ついで16時間周囲温度で放置した。混合物を汎過し、沈殿をジエチルエーテルで洗浄し、その汎液および洗液にさらにジエチルエーテルを加えた。エーテル溶液をコリジンがなくなるまで10分還流で洗浄しついで水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させた。残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から最

出させて2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.0g)を得た。融点81-82℃。

実施例10

臭素(22ml)を周囲温度で参考例法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-4-クレゾール(106.4g)のメタノール(5320ml)中における溶解溶液に滴加した。溶液を12時間放置し、蒸発させて約500mlにしそして冷却して白色固体を得、これをメタノールから晶出させて2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(22.8g)を得た。融点163-164℃。

実施例11

酢酸無水物を適当量のブロビオン酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-ブチリオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.6g)が製造された。融点110-112℃。

酢酸無水物を適当量のイソ酢酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-インプロピルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点89-90℃。

酢酸無水物を適当量のイン酢酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-インプロピルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点87℃。

実施例12

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)、ビリジン(20ml)およびヘキサン酸無水物(10ml)の混合物を2時間100℃で加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。放置すると残留油状物

が晶出し、これに少量の石油エーテル(沸点60-80℃)を添加しついでアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)の混合物から晶出させて2,6-ジブロモ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.1g)を得た。融点53℃。

参考例1

ロ-クレゾールを適当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は参考例法1に前述したのと同様にして操作することにより、残留物の残留物2,6-ジブロモ-4-エチルフェノールが得られた。沸点86-87℃/0.04mmHg。

ロ-クレゾールを適当量の4-ブロビルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブロモ-4-ブロビルフェノールが得られた。沸点122-126℃/0.06mmHg。

ロ-クレゾールを適当量の4-イソブロビルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブロモ

-4-イソプロピルフェノールが得られた。沸点 113-116°C/0.15mmHg。

P-クレゾールを適当量の4-第2級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-第2級ブチルフェノールが得られた。沸点 128-130°C/0.3mmHg。

P-クレゾールを適当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物を少量の冷クロロホルムで磨碎後2,6-ジプロモ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。融点 71-72°C。

P-クレゾールを適当量の4-ヘキシルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ヘキシルフェノールが得られた。沸点 160°C/0.05mmHg。

1当量のみの塩素を使用する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2-ブロモ-4-メチルフェノールが得られた。沸点

104-106°C/17mmHg。

参考例2

塩素(21.3g)をクロロホルム(150ml)中における4-第2級ブチルフェノール(22.5g)の搅拌溶液中に泡立たせそして放置して濃度を塩素濃度に昇温せしめた。添加完了後混合物を2時間周回温度で搅拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(20.2g)を得た。沸点 87-97°C/0.15mmHg。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。沸点 94°C/0.1mmHg、融点 42-45°C。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エ

チルフェノールが得られた。沸点 86-88°C/0.6mmHg。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の2-ブロモ-4-メチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えそして1当量の塩素を使用する以外は同様に操作することにより2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノールが得られた。沸点 76°C/0.08mmHg。

実験例13

薄層クロマトグラフィーがもはや4-イソプロピルフェノールが反応混合物中に全く存在しないことを示すまで冰浴で冷却しながら塩素をジクロロメタン(200ml)中における4-イソプロピルフェノール(27.2g)の搅拌溶液に泡立たせた。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(7.4g)を得た。沸点 100-110°C/0.25mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量のP-クレゾールで置き換えそして塩素を反応混合物に3時間泡立たせる以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎し、アセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後に2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 97-98°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-ブロピルフェノールで置き換えそして3.5当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより2,4,6-トリクロロ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 105-110°C/0.07mmHg。

4-イソプロピルフェノールを参考例1に記載のように製造された2-ブロモ-4-メチルフェノールの適当量で置き換えそして塩素2当量を加える以外は同様に操作することにより、残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎そしてアセトン-石油エーテル(沸点60-80

じ)から晶出させた後に2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。融点 103-106°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-第2級ブチルフェノールで置き換えてして塩素を2時間反応混合物に泡立たせる以外は同様に操作することにより2,4,6-トリクロロ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。沸点 121°C / 0.3mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-ブチルフェノールで置き換えてして3当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより4-ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。沸点 108-112°C / 0.1mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎後2,4,6-トリクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-

エチルフェノールで置き換えてして3.5当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎し、ついでアセトニ-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後に2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。融点 69-70°C。

参考例 3

粉末亜鉛(50.33 g)を実施例13に記載のように製造された2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジェノン(167.7 g)の氷酢酸(450 ml)および水(150 ml)中ににおける攪拌懸濁液に15時間かけて少しづつ加えた。温度を55°Cに昇温せしめそしてこの温度を維持した。添加完了後混合物を15時間加温後で撹拌し、沪過しそして沪液を真空中で蒸発乾固させて黄色油状物を得、ついでこれをジエチルエーテル中に溶解した。エーテルを水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた。

特開昭51-105038(31)
ジエノンが得られた。融点 106°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換えてして1当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎しついでアセトニ-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後に2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。融点 103-105°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-クレゾール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えてして1当量の塩素を加える以外は類似方法で操作することにより、固体残留物をアセトニ-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出後2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジェノンが得られた。融点 126°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-

残留物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-イソプロピルフェノール(84.3g)を得た。沸点 87-88°C / 0.15mmHg。

2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジェノンを適当量の2,4,6-トリクロロ-4-ブチルシクロヘキサ-2,5-ジェノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ブチルフェノールが得られた。沸点 81-81.5°C / 0.1mmHg。

実施例 14

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は製法3に前述したのと同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジェノンが製造された。融点 89-91°C。

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考

例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点98-102°C。

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の2,6-ジブロモ-4-ブロビルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112°C。

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の2,6-ジクロロ-4-ブロビルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112°C。

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の

2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出後2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点125-126°C。

実施例15

強酸硝酸(比重1.51、4.4cc)をジクロロメタン(125cc)中における2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノール(29.39g)(参考例1に記載のように製造された)の攪拌溶液に滴加し、反応混合物の温度を8°C~10°Cに保つた。滴加完了後混合物を周囲温度で1時間攪拌した。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄しそして1時間還流加熱した。混合物を周囲温度に冷却しそして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、微酸マグネシウム上で乾燥させそして真空中で蒸発させた。得られた固体をトルエンで磨碎し、トルエ

ン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.42g)を得た。融点99-101°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-イソブロビルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点118-119°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点124°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第2級ブチ

ルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点103°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンで磨碎し、酢酸エチル-石油エーテル(40-60°C)から晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点127-128°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより四塩化炭素で磨碎後2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ

- 2.6 - ジエノンが製造された。融点 100 - 101°C。

実験例16

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - エチル - 4 - ヒドロキシシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は前述の製法4と同様に操作することによりアセトン - 石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - エチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 83 - 86°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジクロロ - 4 - エチル - 4 - ヒドロキシシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジ

点 115 - 116°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例15に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジクロロ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 80 - 82°C。

実験例17

3 - メチルブタノイルクロライド (2.96g) を無水ビリジン (20mL) 中 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン (5g) (製法3に記載のように製造された) の希粩溶液に滴加した。発熱反応終了後、混合物を局温温度で1時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎそしてエーテル溶液を2回水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させ

特開昭51-105038(33)
クロロー - 4 - エチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 68 - 70°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - ブロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - ブロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 91 - 92°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例15に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点

た。残留物を石油エーテル（沸点 60 - 80°C）で廻流しそしてアセトン - 石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出させて 2.6 - ジブロモ - 4 - メチル - 4 - (3 - メチルブタノイルオキシ) シクロヘキサー - 2.5 - ジエノン (2.5g) を得た。融点 102 - 104°C。

3 - メチルブタノイルクロライドを適当量の 2 - エチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2.6 - ジブロモ - 4 - (2 - エチルブタノイルオキシ) - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 110 - 112°C。

3 - メチルブタノイルクロライドを適当量の 2 - メチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2.6 - ジブロモ - 4 - メチル - 4 - (2 - メチルブタノイルオキシ) シクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 96 - 98°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例14に記載のように製造された）で酔き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-エチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点125-130°C/0.1mmHg。

実施例18

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100°Cで14時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させて蒸発乾固させた。残留物をメタノール水溶液から晶出させて2,6-ジクロロ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.1g)を得た。沸点127-129°C。

プロピオン酸無水物を適当量の酢酸無水物で酔き換える以外は同様に操作することにより4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点81-82°C。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酢酸無水物で酔き換える以外は同様に操作することにより蒸留を行ないそして石油エーテル(40-60°C)から晶出させた後に2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点41-42°C。

実施例19

イソブチリルクロライド(3.5g)を無水ビリジン(35ml)中における2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)の溶解浴液に加えた。添加完了後混合物を周囲温度で1時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎそしてエーテル浴液を水、2N水酸化ナトリウム水溶液ついで再び水で洗浄し、

傾臥マグネシウム上で乾燥させて蒸発させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.2g)を得た。沸点103-106°C。

イソブチリルクロライドを適当量のペンタノイルクロライドで酔き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点43-45°C。

イソブチリルクロライドを適当量の3-メチルブタノイルクロライドで酔き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点87-89°C。

イソブチリルクロライドを適当量のヘプタノイルクロライドで酔き換える以外は同様に操作することにより蒸留後2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-

2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125°C/0.1mmHg。

イソブチリルクロライドを適当量の2-エチルブタノイルクロライドで酔き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-(2-エチルブタノイルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点98-101°C。

イソブチリルクロライドを適当量の4-メチルペンタノイルクロライドで酔き換える以外は同様に操作することによりメタノール水溶液から晶出後2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点58-60°C。

実施例20

2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5.92g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10.3

の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物をアセトニン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.8g)を得た。融点55-57℃。

プロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点58-61℃。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点80-83℃。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酸無

水物で置き換える以外は同様に操作することにより残留物2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点150-155℃/0.1mmHg。(実施例2)

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびブロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.9g)を得た。沸点115-120℃/0.05mmHg。

プロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-エチ

ルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125℃/0.05mmHg。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点140-146℃/0.05mmHg、融点35-39℃。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点118℃/0.05mmHg。

実施例22

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.8g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(13.6ml)およびプロピオン酸無水物(13.6ml)の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出し

た。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点40-60℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-ブロピオニルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.7g)を得た。融点102-103℃。

プロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点50-51℃。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点74-75℃。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブ

ロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-イソプロビル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点49-50°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点109-110°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例

15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点100-102°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-プロピオニルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点66-68°C。

実施例23

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.95g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリ

シン(30ml)および酢酸無水物(30ml)の混合物を70°Cで24時間加熱した。溶液を真空中で蒸発乾固させそして残留物をジエチルエーテルに溶解した。エーテルを水、希塩酸、鉄和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、碳酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(60-80°C)から晶出させて4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(6.5g)を得た。融点70-71°C。

酢酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留物2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点128-130°C/0.1mmHg。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以

外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点107.5-108.5°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点104-107°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそして混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-

2,6-ジプロモ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 102-104°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例14に記載のように製造された）で置き換えるとしてその混合物を100°Cで2時間加熱する以外は同様にして操作することによりアセトニ-石油エーテル（沸点60-80°C）から晶出移4-アセトキシ-2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 85-88°C。

実施例24

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（4.86g）（実施例15に記載のように製造された）、硫酸無水物（5ml）およびビリジン（12ml）の混合物を70°Cで24時間加熱し、ついで真空中に

2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例15に記載のように製造された）で置き換えるとしてその混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ブチリルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 225°C/0.1mmHg。

実施例25

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（8.62g）（実施例15に記載のように製造された）、イソ硫酸無水物（30ml）およびビリジン（30ml）の混合物を100°Cで1.5時間加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して石油エーテル（沸点40-60°C）から晶出させて2,6-ジプロモ-4-イソブチルオキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

において蒸発乾固させた。残留物をジエチルエーテル中に溶解し、エーテルを水、希塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル（沸点60-80°C）から晶出させて2,6-ジプロモ-4-ブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（2.9g）を得た。融点 84-85°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例15に記載のように製造された）で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 130-135°C/0.2mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-

ン（7.18g）を得た。融点 42-44°C、沸点 137-140°C/0.03mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例15に記載のように製造された）で置き換えるとしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 138-140°C/0.1mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例15に記載のように製造された）で置き換えるとしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物を石油エーテル（沸点40-60°C）から晶出させた後

2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 79°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 58-61°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 58-61°C。

の蒸留後2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 200-205°C/0.1mmHg。
実施例26

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.53g)(実施例15に記載のように製造された)、ビリジン(12ml)および3-メチルブタン酸無水物(8.4g)の混合物を70°Cで24時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎し、再びそして溶液を蒸発乾固させついで蒸留して2,6-ジクロロ-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.55g)を得た。沸点 126-131°C/0.4mmHg。

実施例27

無水メタノール(200ml)中における2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノール(14.7g)(参考例1に記載のように製造された)およびN-ブロモスクシンイミド(17.8g)の混合物を15時間還流加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-イソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.1g)を得た。融点 115-117°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 74.5-75°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノー

ルを適当量の2,6-ジブロモ-4-ブロビルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより、残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 130°C/0.1mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第2級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 100°C/0.05mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 120°C/0.1mmHg。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヘキシルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ヘキシル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点120-124°C/0.2mmHg。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-クレゾール(参考製法2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりメタノールからの晶出後2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点162-163°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。

融点82-83°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-イソプロビルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-イソプロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点94-96°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジプロモ-4-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそしてN-ブロモスクシンイミドを適当量のN-クロロスクシンイミドで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点159°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジフロモ-4-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそしてN-ブロモスクシンイミドを適当

量のビロリドン三臭化水素鉱塩で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点158-160°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2-ブロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点154-158°C。

実験例28

実施例13に記載のように製造された2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.5g)のメタノール(15ml)中における溶解を15時間過剰下で加熱した。混合物を水中に注ぎ、得られた固体を浮遊により除去しついでデシケーター中で乾燥させて2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.3g)を得た。沸点

157-160°C。実施例27に記載のように製造された2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンとの混合物において融点の降低は全くなかつた。

メタノールを適当量のエタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついで硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた様に2,6-ジクロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点68°C。

2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,4,6-トリクロロ-4-イソプロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させてついで蒸発させ、残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で脱脂した後に2,6-ジクロロ-4-イ

ソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.3g)が得られた。融点83-94°C。

メタノールを適当量のインプロパノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出しついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソプロポキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点48-50°C、沸点60-70°C/0.08mmHg。

メタノールを適当量のブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソプロポキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点35-39°C、沸点87-95°C/0.08mmHg。

メタノールを適当量のインプロパノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソブロボキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点52-57°C、沸点75-80°C/0.06mmHg。

メタノールを適当量の第2級ブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-メチル-4-無2級ブロボキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点70°C/0.04mmHg。

メタノールを適当量のエタノールで置き換えて2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-

2,5-ジエノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させ、ついでアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後に2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点82-84°C。

メタノールを適当量のヘキサンオールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させて油状物を得、これを170°Cで蒸発してヘキサンオールを除去し、残留物を蒸留した後に2,6-ジクロロ-4-ヘキシルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。沸点144°C/0.2mmHg。

実施例29

参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-2-クレゾール(2.51g)のアセトニトリル(50ml)およびメタノール(50ml)中における溶液に過塩素酸ナトリウム1水化物(42.16g)を含有させ、これを平滑な白金陽極を使用して分離型セルの陰極室において電解し、ついでアセトニトリルおよびメタノール中ににおける過塩素酸ナトリウム1水化物の陰極液中において平滑な白金陰極を含有する陰極室からイオン交換膜により分離させた。各電極面積は20cm²であり、そして2電子反応をなすに必要なとする理論電荷の186Cが通過するまで500mAの電流が通された。陽極電解液を水で希釈し、そして有機溶剤を真空中において蒸発させた。沈殿を沪過により除去し、水洗しそしてメタノールから晶出させて2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。融点154-156°C。

生成物の赤外スペクトルは実施例10に記載の

ようによつて製造された2,6-ジブロモ-4-メトキ
シ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
のそれと一致した。

特許出願人 メイ・アンド・ペイカ-・リミテッド

代理人 弁理士 山 下 白

6.添付書類の目録

明 謄 書	/通
上 申 書(優先権主張宣言)	/通
委任状及びその証文	各 / 通
優先権主張の為の第1回出願証明書(併し 原明細書添付)及びその証文/件	各 / 通
明 紹 国 本	追完 / 通

7.前記以外の発明者

住所 イギリス国エセ克斯州ホーンチャーチ・エマ-
ソンパーク・ブルックサイドノ 0番
氏名 エドガー・ウイリアム・バーネル